

PAT-NO: JP405269889A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05269889 A

TITLE: ORGANIC FIBER REINFORCED RESIN  
COMPOSITE MATERIAL

PUBN-DATE: October 19, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKAHASHI, TSUTOMU

NAKANOU, YOSHIFUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SUMITOMO CHEM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04073796

APPL-DATE: March 30, 1992

INT-CL (IPC): B29D030/40, B60C009/00 , B60C009/20

US-CL-CURRENT: 428/395, 442/327 , 442/FOR.164

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the title composite material with high compression strength capable of being used as the reinforcing material of the belt part of a radial tire.

CONSTITUTION: An epoxy resin compsn. with the modulus of elasticity of 450kgf/ mm<SP>2</SP> or more is used as a matrix resin to be infiltrated in an aromatic polyamide fiber and the impregnated fiber is thermally cured to obtain an org. fiber reinforced resin composite material whose

breaking strength  
generating no breakage on a compression side in the  
measurement by the elastica  
method is 90kgf/mm<sup>2</sup> or more.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-269889

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 2 9 D 30/40		7179-4F		
B 6 0 C 9/00	D	8408-3D		
9/20	D	8408-3D		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-73796	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 3 月30日	(72)発明者	高橋 勉 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式 会社内
		(72)発明者	中納 佳史 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式 会社内
		(74)代理人	弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外 1 名)

(54)【発明の名称】 有機繊維強化樹脂複合材

(57)【要約】

【目的】ラジアルタイヤのベルト部の補強材に用いることが可能な高圧縮強度の有機繊維強化樹脂複合材を提供する。

【構成】マトリックス樹脂として弾性率が450kgf/mm<sup>2</sup>以上のエポキシ樹脂組成物を用い、芳香族ポリアミド繊維に含浸させて熱硬化させ、エラストィカ法による測定で圧縮側の破壊が生じない破壊強度が90kgf/mm<sup>2</sup>以上の有機繊維強化樹脂複合材とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】エラストイカ法による破壊強度が $90\text{ kg f/mm}^2$ 以上である有機繊維強化樹脂複合材。

【請求項2】該有機繊維が芳香族ポリアミド繊維である請求項1記載の有機繊維強化樹脂複合材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はラジアルタイヤのベルト部及びカーカス部の補強材等に用いる有機繊維強化樹脂複合材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】タイヤには耐摩耗性、耐高速走行性及び操縦安定性に加えて省エネルギー化のための軽量化が要求されている。軽量化を達成するために高強度かつ高弾性を有する有機繊維、なかでも芳香族ポリアミド繊維の応用が検討されてきた。特にポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維（以下PPTA繊維と略称することがある）が主として検討の対象となってきた。

【0003】当初は小型トラックのタイヤのカーカス部に使用されるスチールコードの代替としてPPTA繊維製コードが研究された。PPTA繊維製コードはゴムとの接着性を向上させるため、PPTA繊維ヤーンにレゾルシン・ホルマリン樹脂液（以下RFLと略称することがある）とゴムエマルジョン液の混合物等を含浸する。しかし、該混合物はコードの内部までは含浸されず表層だけが接着剤で被覆される。この結果、PPTA繊維製コードは切断時にフライ（ケバ）と呼ばれる繊維のほぐれが生じる。その結果、カーカス部を形成するブライの端面は、生じたフライのためゴムとの接着性が不良となり易いという欠点があった。

【0004】最近では、PPTA繊維は特開昭63-134310号公報に記載されているように乗用車のラジアルタイヤのベルト部のスチールコード代替としても検討されている。該公報には、PPTA繊維ヤーンをエポキシ樹脂組成物で含浸して熱硬化したコードをさらにRFL/ゴムエマルジョン処理した後、タイヤのベルト部の補強材として使用することが提案されている。

【0005】しかし、有機繊維は無機繊維に比較して圧縮強度が低いため、それを強化繊維とした有機繊維強化樹脂複合材をラジアルタイヤのベルト部やカーカス部の補強材としてコードの形状で使用することは困難であるとされ、その改良が望まれている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前述した問題を解決しようとするものである。すなわち、有機繊維の欠点である圧縮強度の低さを補う有機繊維強化樹脂複合材を開発しようとするものである。特にラジアルタイヤのベルト部の補強用コードに圧縮及び曲げ応力が作用したとき、圧縮側の破壊が生じない程度に有機繊維強化樹脂複合材の圧縮強度を改良しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明はエラストイカ法による破壊強度が $90\text{ kg f/mm}^2$ 以上である有機繊維強化樹脂複合材に関する。

【0008】以下、本発明について詳しく説明する。本発明において、有機繊維強化樹脂複合材の評価方法としてエラストイカ法を採用した。エラストイカ法（別称ループ法）は通常単繊維の評価方法として知られており、本発明においては断面が円形で長さ方向に均一な形状の有機繊維強化複合材について破壊強度を測定した。測定は、ジャーナル・オブ・マテリアル・サイエンス（Journal of Material Science）9巻（1974年）1809～1814頁及び「複合材料シンポジウム」1987年10月22日、125～128頁に準じて実施した。

【0009】従来の有機繊維強化樹脂複合材は、エラストイカ法による評価では圧縮側が破壊し、このときの破壊強度（この場合、圧縮強度）は $80\text{ kg f/mm}^2$ 以下であった。本発明の有機繊維強化樹脂複合体は、エラストイカ法による評価において引張り側が優先的に破壊しており、かつ破壊強度（この場合、引張強度）は $90\text{ kg f/mm}^2$ 以上と著しく改善されていることが見出され、ラジアルタイヤのベルト部に用いる補強材の破壊強度の評価方法として適切であることが分かった。

【0010】本発明に用いる有機繊維としては、ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維及び3, 4'-オキシジフェニルテレフタルアミド・パラフェニレンテレフタルアミド共縮合体繊維等の芳香族ポリアミド繊維が挙げられる。

【0011】本発明において、芳香族ポリアミド繊維強化樹脂複合材料はタイヤ補強用としてコード形状で使用する。マトリックスとなる樹脂を含浸した状態の芳香族ポリアミド繊維からなるヤーンは熱硬化後に未加硫ゴムと積層され加硫工程を経ることもできるが、未加硫の状態（ヤーンプリプレグと呼ばれる）で未加硫ゴムと積層されゴム加硫時に同時に硬化される工程を経ることもできる。硬化された後にタイヤ補強用として使用される場合には、一旦ヤーンプリプレグの状態を経て硬化したもので、アルトルージュの方法で連続的に熱硬化性樹脂を含浸させてから硬化したものでよい。

【0012】本発明において、芳香族ポリアミド繊維強化樹脂複合材がタイヤのカーカス部の補強に使用される場合は、ヤーンプリプレグの状態で使用される。すなわち、カーカス部はタイヤ製造工程でビード部で折り返されるが、硬化物の形態では加工時に損傷を受ける可能性が高くなる。

【0013】芳香族ポリアミド繊維のヤーンの繊維度は目的とするタイヤの種類や補強部位によって選ばれ、好ましくは $200\sim 10000\text{ dte x}$ 、含浸性や前記したせん断力の問題からより好ましくは $300\sim 3500\text{ d}$

texである。

【0014】本発明に用いる芳香族ポリアミド繊維ヤーンは1m当たり5~150回の撚りをかけることが好ましい。撚りをかけないものまたは4回以下の撚りでは曲率の小さい部分にヤーンプリブレグを巻き付けたとき、繊維が無秩序に押し広げられて蛇行し易くなる。その結果として引っ張り強度等の物性の低下をきたすことがある。撚りが150回を越えると、ヤーンプリブレグの巻き付けの下地への密着性が不良となる。また、撚りのため耐疲労性は良くなるものの引っ張り強度は低下するという欠点が生じる。

【0015】撚りの付与は熱硬化性樹脂の含浸前あるいは含浸後のいずれでもよく、また前後2段階で行っても良い。撚りをかける方法は特に限定されず、リング式精紡機を用いる等公知の方法を用いることができる。

【0016】ヤーンプリブレグの芳香族ポリアミド繊維の含有量は50~80重量%である。繊維含有量が50重量%未満では十分な強度や剛性が得られにくく、80重量%を越えると熱硬化性樹脂の含浸が不十分となり、加工性や接着性に悪影響がでてくる。

【0017】本発明の有機繊維強化樹脂複合体を得るには高弾性率の樹脂をマトリックスとして使用することが重要である。特に芳香族ポリアミド繊維を強化繊維とする場合には、マトリックス樹脂の弾性率を450kgf/mm<sup>2</sup>以上にすることにより、エラストカ法による測定で圧縮側の破壊が抑制され、引張り側が優先的に破壊され、破壊強度を90kgf/mm<sup>2</sup>以上に飛躍的に向上させることができる。これは芳香族ポリアミド繊維の特徴である高引張り強度が有効に生かされた結果であることが示唆される。

【0018】マトリックス樹脂の弾性率が400kgf/mm<sup>2</sup>未満では、エラストカ法の測定で圧縮側が破壊し、芳香族ポリアミド繊維の圧縮強度に特徴的なキンクバンドも観測される。弾性率が400kgf/mm<sup>2</sup>以上450kgf/mm<sup>2</sup>未満であれば、繊維のキンクバンドは観測されるが、芳香族ポリアミド繊維強化複合体の圧縮側の破壊が生じない場合もある。

【0019】本発明に用いるマトリックス樹脂としては特に限定されないが、高弾性率が比較的容易に得られ易い点及び繊維との接着強度が高いという点からエポキシ樹脂を代表とする熱硬化性樹脂が好ましく用いられる。

【0020】エポキシ樹脂としては一分子中にエポキシ基を二個以上有するものを単独または二種以上混合して使用することができる。また、一分子中にエポキシ基を一個有するものを反応性希釈剤として併用することができる。本発明に用いられるエポキシ樹脂を以下に具体的に例示する。これらの中から硬化物の弾性率が450kgf/mm<sup>2</sup>以上となるように単独または二種以上の組み合わせを予め選んでおいて、そのエポキシ樹脂組成物と芳香族ポリアミド繊維との複合体を作製する。

【0021】一分子中に三個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂は、本発明の目的を達成するために特に好ましいものであり、また耐熱性も向上させることができる。これらのエポキシ樹脂を例示すると、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、4-アミノ-m-クレゾール、6-アミノ-m-クレゾール、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 4-トルエンジアミン、2, 6-トルエンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、1, 4-シクロヘキサジーンビス(メチルアミン)、1, 3-シクロヘキサジーンビス(メチルアミン)等から誘導されるアミン系エポキシ樹脂、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール等のフェノール類とホルムアルデヒドの反応生成物であるノボラック樹脂から誘導されるノボラック系エポキシ樹脂、フロログリシン、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス[α-(ジヒドロキシフェニル)-α-メチルエチル]ベンゼン等の三価以上のフェノール類から誘導されるグリシジルエーテル化合物、その他、トリグリシジルイソシアヌレート、2, 4, 6-トリグリシジル-s-トリアジン、またはこれらのゴム、ウレタン変性化合物等があり、これらのエポキシ樹脂の一種または二種以上が使用されるが、これらに限定されるものではない。

【0022】一分子中に二個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を例示すると、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ハイドロキノン、レゾルシン等の二価フェノール類またはテトラブロムビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類から誘導されるジグリシジルエーテル化合物、p-オキシ安息香酸、m-オキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族カルボン酸から誘導されるグリシジルエステル化合物、5, 5-ジメチル-ヒダントイン等から誘導されるヒダントイン系エポキシ樹脂、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス[4-(2, 3-エポキシプロピル)シクロヘキシル]プロパン、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル等の脂環式エポキシ樹脂、その他N, N

5

ージグリシジルアニリン等がある。

【0023】芳香族ポリアミド繊維強化樹脂複合材の芳香族ポリアミド繊維の含有率は50～80重量%である。繊維含有率が50重量%未満では十分な強度や剛性が得られにくく、80重量%を越えると熱硬化性樹脂の含浸が不十分となり、加工性や接着性に悪影響がでる。

【0024】本発明に用いられるエポキシ樹脂組成物には硬化剤を通常量使用することができる。硬化剤を例示すると、ジシアンジアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルメタン、ビスフェノールS、ビスフェノールA、テトラメチルグアナジン、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族アミン、脂肪族アミン、イミダゾール誘導体、酸無水物、三弗化ホウ素錯体等を挙げることができる。

【0025】特にシェルフライフに優れ、かつ120℃程度で硬化可能な硬化剤としてはジシアンジアミドが適している。ジシアンジアミドはエポキシ樹脂100重量部当たり3～25重量部使用される。また、芳香族アミン系の硬化剤はエポキシ基1モルに対して活性水素当量が0.7～1.1モルとなるよう配合される。

【0026】本発明において、エポキシ樹脂組成物の硬化を促進するために、公知の促進剤を用いてもよい。例えば、尿素誘導体やイミダゾール誘導体、三弗化ホウ素のアミン錯体、三級アミン、三級アミンのカルボン酸塩等が挙げられる。なかでも、120℃程度の低温硬化性並びにシェルフライフの点では、ジクロロフェニル-1, 1-ジメチルウレアのごとき尿素誘導体がかつとも優れている。

【0027】本発明において、エポキシ樹脂組成物に特定の無機充填材を含有せしめることにより、さらに機械的物性、特にILSS（層間せん断力）、曲げ強度に優れた繊維強化複合材料とすることができる。該無機充填材としては、それが球形の場合は直径が、その他の形状では短軸長が、集合している強化長繊維の繊維と繊維の間の距離より短いものである。ヤーンとして集合している強化長繊維の繊維と繊維の間隙に該無機充填材を含有している樹脂組成物を存在させることにより、上述の性能が発現する。

【0028】なお該無機充填材の形状の物性への影響としては、針状、薄片状、板状、ウィスカー、棒状及び長手方向に伸ばされた楕円体等の形状のものが、弾性率の向上に効果的である。

【0029】本発明において、芳香族ポリアミド繊維からなるヤーンに熱硬化性樹脂を含浸させる方法は特に限定されない。例えば、熱硬化性樹脂組成物を溶媒に分散、溶解または希釈し熱硬化性樹脂組成物液とし、その液の中にヤーンを浸漬した後溶媒を乾燥除去する方法がある。溶媒中の熱硬化性樹脂組成物は完全に溶解していることを必須としないが、一部またはすべてが溶解しな

6

い場合は、微粒子として溶媒中に均一に分散させることが望ましい。

【0030】この方法によれば、樹脂組成物をヤーンに均一に、損傷なく含浸させ得る。また、この熱硬化性樹脂組成物液による含浸方法は、ヤーンプリアレグ中の樹脂組成物の含有率を該液中の樹脂組成物の濃度によって容易に調整が可能である。樹脂の含浸装置としては、例えばJIS R7601の付図に記載の装置の一部分を例示することができる。

【0031】溶媒としては、アセトン、メチルイソブチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、トルエン、塩化メチレン、トリクロロエチレン等を例示することができる。

【0032】また熱硬化性樹脂組成物が硬化しない温度で溶融するものは、溶媒を用いずにその融液にヤーンを浸漬する方法、溶融した熱硬化性樹脂組成物をヤーンに塗布した後、圧着したロールの間隙を通して含浸する方法、さらには熱硬化性樹脂組成物粉末を粉体塗装法によりヤーンに塗布し、加熱溶融させ含浸させる方法等がある。

【0033】ヤーンプリアレグに用いるエポキシ樹脂組成物の粘度は60℃で100～2000ポイズの範囲が好ましい。100ポイズ未満では、粘性が高く過剰にヤーンプリアレグの取扱い性が悪くなり、2000ポイズ以上になるとエポキシ樹脂組成物自体の取扱い性が低下する。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。例中、配合量は特に断らないかぎり重量部で表す。

【0035】実施例1

住友化学工業（株）製エポキシ樹脂、スミエポキシELM-120（商品名、メタアミノフェノールトリグリシジル）を100部と3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン36部を配合してエポキシ樹脂組成物とした。該組成物は150℃で6時間硬化すると曲げ弾性率510kgf/mm<sup>2</sup>で、曲げ強度が20kgf/mm<sup>2</sup>の硬化物となった。ここで強度の測定はASTM D-790に準拠して測定した。次にこの樹脂組成物をアセトンで希釈して、予め90回/㎡の燃りをかけたアクゾ社製トワロン1000（840d tex）に含浸して乾燥後、150℃で6時間硬化した。このようにして得られた芳香族ポリアミド繊維強化樹脂複合材は直径0.36mmのワイヤー状であった。このもののエラストシカ法で測定した強度は110kgf/mm<sup>2</sup>であり、測定後の試験片を走査型電子顕微鏡で観察したところ引張り側で破壊していた。結果は表1及び表2に記した。

【0036】実施例2～3

表1に示す組成のエポキシ樹脂組成物を使用して、硬化条件を120℃で2.5時間とした以外は実施例1の方法で芳香族ポリアミド繊維強化樹脂複合材を作製して

評価を行った。結果は表2に記した。

【0037】比較例1〜3

比較例3の硬化条件を150°Cで6時間とした以外は実施例2〜3と同様に芳香族ポリアミド繊維強化樹脂複合材を作製して評価を行った。組成を表1に、評価結果を表2に記した。比較例1及び2の芳香族ポリアミド繊維強化樹脂複合材はエラストिका法による破壊強度は7\*

\*2及び75kgf/mm<sup>2</sup>と低く、破壊は圧縮側で生じていることが観察された。比較例3においては、圧縮側の破壊は見られなかったが、芳香族ポリアミド繊維にキンクバンドが発生していた。

【0038】

【表1】

表1 配合(重量部)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
スミエポキシELM-120	100	30	50			
エピクロン830		70	50			
スミエポキシELA-128				100	50	
スミエポキシELM-100					50	100
3,3'-ジアミノジフェニルスルホン	36					
3,4'-ジアミノジフェニルエーテル						47
ジシアンジアミド		4	4	4	4	
3,4'-ジクロルフェニルN,N-ジメチルウレア		4	4	4	4	
アエロジルOX-50		15	15			

スミエポキシELM-120:住友化学工業(株)製 メタアミノフェノールトリグリシジル

エピクロン830:大日本インキ(株)製 ビスフェノールFジグリシジル

スミエポキシELA-128:住友化学工業(株)製ビスフェノールAジグリシジルエーテル

スミエポキシELM-100:同上 パラアミノメタクレゾールトリグリシジル

アエロジルOX-50:日本アエロジル(株)製

【0039】

【表2】

表2 評価

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
エポキシ樹脂の硬化物の物性						
曲げ弾性率 (kgf/mm <sup>2</sup> )	510	460	510	350	360	440
曲げ強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	20	18	20	15	16	19
エラストシティカ法の評価						
破壊強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	110	110	120	72	75	85
圧縮側の破壊	無	無	無	有	有	無(注)

(注) 繊維にキンクバンドが発生していた。

(6)

特開平5-269889

10

【0040】

【発明の効果】本発明の有機繊維強化樹脂複合材は、従来品に比較して破壊強度が格段に優れており、かつ圧縮側の破壊が実質的に生じず、従来適用が難しいと考えられていたラジアルタイヤのベルト部の補強材としての使用の可能性が極めて高くなった。

10

20

30